

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-144049

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C09D175/04
C09D175/14
// C08G 18/61
C08G 18/62

(21)Application number : 10-321193

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1998

(72)Inventor : TAKEUCHI SHIGENORI
MATOBA TAKAO
SUKEJIMA HAJIME

(54) COATING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating material composition which can reconcile finishing properties and anti-staining properties even in normal temperature-drying clear coated films and excels in hardness and mar resistance.

SOLUTION: This coating material composition is obtained by incorporating a polyisocyanate compound as a crosslinking agent into a resin composition comprising (A) a base resin having a hydroxyl number of 20-200, (B) (i) an alkoxysilane compound containing an organic functional group having at least one member selected from a mercapto group, an epoxy group, a (meth)acryloyl group, a vinyl group, a haloalkyl group, and an amino group and (ii) a silicone compound which is a partially hydrolyzed condensate of a tetraalkoxysilane compound, and (C) a reaction product obtained by partially reacting the hydroxyl groups of resin (A) with the alkoxysilyl groups of compound (B), and, in addition, 1-100 pts.wt., based on 100 pts.wt. solids content of these resins, colloidal silica.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The base resin, the (B) and (i) sulfhydryl group which have hydroxyl values 20-200, An epoxy group, an acryloyl (meta) radical, a vinyl group, a halo alkyl group, The silicon compound which is a partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compound containing the organic functional group containing at least one sort chosen from the amino group, and (ii) tetra-alkoxysilane compound, To and the resin constituent (I) containing the resultant to which make a part of hydroxyl group in (C) resin (A), and alkoxy silyl radical in a compound (B) come to react The coating constituent characterized by making the poly isocyanate compound contain as a cross linking agent, and coming to carry out 1-100 weight section combination of the colloidal silica (II) to the these resin solid content 100 weight section further.

[Claim 2] The coating constituent according to claim 1 whose base resin (A) is the acrylic copolymer whose weight average molecular weight is 1,000-100,000.

[Claim 3] The coating constituent according to claim 1 or 2 which is the thing which a silicon compound (B) uses a trialkoxysilane compound for a compound (i) and (ii) further (iii), and comes to carry out partial hydrolysis condensation.

[Claim 4] Claim 1 whose silicon compound (B) is average degree of polymerization 3-100 thru/or the coating constituent of 3 given in any 1 term.

[Claim 5] Claim 1 which manufactures and becomes so that the mixture which comes to carry out 0.1-50 weight section mixing of the compound (B) to the resin solid content 100 weight section of resin (A) may be heated at the temperature of 50-150 degrees C and a resultant (C) may be contained in part thru/or the coating constituent of 4 given in any 1 term.

[Claim 6] The coating constituent according to claim 5 with which it comes to use 1 - 50 % of the weight in the amount of solid content of a compound (B) for manufacture of a resultant (C).

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to a coating constituent useful for especially a finishing application.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the finishing paint film of various shell plates, such as an outdoor-type way, for example, an automobile, and a rail car, the appearance passed, there was a fault of worsening by the time, under the effect of the dust in atmospheric air, sand dust, iron powder, acid rain, etc., and the effect was remarkable in the paint film weak to especially acid rain. On the other hand, although selection of the bridge formation system of resin, the amelioration from a paint film physical-properties side, etc. had been considered, once the pollutant adhered to the paint film side also in any, dirt stopped being able to fall easily and there was a trouble of spoiling a paint film appearance.

[0003] As the technique of preventing adhesion of the pollutant to a paint film, the surface specific resistance value of a paint film is lowered, and the approach of adding or applying to a coating the antistatic agent which prevents electrostatic adhesion of dust etc. on a paint film front face is learned. However, since the water resisting property of the antistatic agent currently used conventionally was essentially inferior by this approach, on the outdoor-type way, continuation of that effectiveness was difficult.

[0004] moreover, what added the condensation reaction object of alkyl silicate oligomer and a silane coupling agent (hydrolyzate of an epoxy functionality silane) in the coatings is proposed as a coating constituent excellent in acid-proof rain -- **** (JP,6-306328,A) -- the paint film engine performance was inadequate.

[0005] Then, these people proposed previously the coating constituent which comes to blend the silicon compound which contains a specific organic functional group and a specific alkoxy silyl radical as a hydrophilic grant component so that they may prevent adhesion of a pollutant by making a paint film front face discover a hydrophilic property as the above-mentioned cure, holding the paint film engine performance (for example, JP,9-40907,A, JP,9-40908,A, JP,9-40911,A, etc.). According to this, the paint film which could give the hydrophilic property to the front face and was excellent in resistance to contamination, acid resistance, etc. can be formed. However, since the compatibility of the base resin in a coating and the above-mentioned silicon compound was inadequate, when it was easy to condense this silicon compound locally and it applied clear [especially an ordinary temperature desiccation application], the clear paint film obtained may become cloudy and coexistence of workmanship nature and resistance to contamination was difficult. Moreover, this paint film side took three months or more for the manifestation of a hydrophilic property by the outdoor exposure, and a manifestation from an early stage was desired further.

[Translation done.]

English Translation of JP2000-144049A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by CROSS LANGUAGE CO. LTD. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings are not translated.
-

MEANS TO SOLVE THE PROBLEM

As a result of people of present invention should have solved the problem, and having examined zealously, as for the coat that this is used, and it is, compatibility in cortex is improved dramatically by, even more particularly, a quantum blending colloidal silica to the resin composition that existence succeeds in getting the reactant that part of base substance resin of the whole composition and particular silicone compound responds, and it is, and it is, the silicone compound which is hydrophilic property grant constituent disperses in coat face closely, perfection characteristics and resistance to staining can be compatible in clear coat of room temperature desiccation field of application, was superior to degree of hardness and pickpocket wound characteristics resistance, and that, besides, hydrophilic property of the coat face rose was found, and the present invention was arrived at.

[0007]

As for the present invention, a component that is to say succeeds in getting polyisocyanate chemical agent as crosslinking agent to a resin composition (I) containing base substance resin having hydroxyl value 20-200, the reaction product that part reaction succeeds in getting sulfhydryl group, epoxy function, the silicone compound which are partial hydrolysis condensate of an acrylyl radical, vinyl group, an aureole alkyl group, the alkoxy silane chemical agent which, at a minimum, contain organic functional group including one kind chosen by amino group and (ii) tetraalkoxysilane chemical agent (meta) and (C) hydroxy group of the resin (A) inside and alkoxy silyl group of the chemical agent (B) inside (B) (i), and it is (A), even more particularly, coating compositions including 1-100 part by weight blends colloidal silica (II), and it being are provided to 100 these resin solid content part by weight.

[0008]

MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

Preferably it is resin having 30-180, and, for example, as for the base substance resin (A), acrylic resin, fluorine resin, polyester resin, alkyd resin are given hydroxyl value 20-200 in the present invention.

[0009]

Weight average molecular weight 1,000-100,000 are preferable, and it is preferable, and,

for the acrylic resin, the acryl system copolymer which is 5,000-75,000 is usually provided because copolymerization can put monomer mixture comprising hydroxy group component monomer and the other monomer which are this and copolymerization possibility in an existence bottom of radical polymerization initiator by conventional method such as solution polymerization modulo.

[0010]

For example, for hydroxy group component principal monomer, two - hydroxyethyl (meta) acrylate, two - hydroxypropyl (meta) acrylate, two - hydroxy ethyl vinyl ether, two - hydroxypropyl vinyl ether, two - hydroxyethyl allyl ether are given.

[0011]

For the other principal monomer which are these and inter-polymerization possibility, for example, vinyl aromatic compounds such as styrene, α - methylstyrene, vinyltoluene, α - chloro styrene,

Carbinyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n- propyl (meta) acrylate, i- propyl (meta) acrylate, (n-, i-, t-), alkyl ester of carbon number 1-24 of butyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, two - ethylhexyl (meta) acrylate, n- octyl (meta) acrylate, decyl (meta) acrylate, bamboo pipe-stem Lil (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, acrylic acid such as isobornyl (meta) acrylate or methacrylic acid or cycloalkyl ester,

Vinyl acetate, chloroethylene, vinyl ether, acrylonitrile is given (meta), even more particularly, in polymer of the monomer that one kind and it of these principal monomer are older than, so-called macromonomer having polymerization characteristics unsaturated group is given as the monomer which is copolymerization possibility in single end.

[0012]

As solvent to use in solution polymerization of the monomer mixture, for example, alkyl benzenes such as benzene, toluene, xylene,

Acetic acid ester solvent such as ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, methoxybutyl acetate, methyl acetoacetate, acetoacetic ester, acetic acid methyl cellosolve, Cellosolve acetate, acetic acid diethylene glycol monomethyl ether, acetic acid carbitol,

Ethers solvent such as dioxane, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol dibutyl ether, diethylene glycol diethyl ether,

Methanol, ethanol, propanol, i- propanol, (n-, i-, t-), alcohols solvent such as butanol,

Ketones solvent such as acetone, butanone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone is given, or it is mixed more than two kinds, and these can be used alone.

[0013]

For example, for radical polymerization initiator, it is ruined benzoyl peroxide, di-t-butyl high mud peroxide, t- butyl high mud peroxide, cumyl peroxide, cumene high mud peroxide, diisopropyl benzene high mud peroxide, t- butyl, peroxide such as oxybenzoate, bamboo

pipe-stem Lil peroxide, acetyl peroxide, t-butyl peroxy -2 - エチルヘキサノエート, α, α' - azobisisobutyronitrile, α, α' - azobis -2 - carbinyl butyronitrile, azobis dimethyl come out, and azo compound such as Roni tolyl, azobis cyclohexane carbonitrile is given.

[0014]

Among the monomer mixture, field of % by weight is suitable % by weight and other monomer 55-95 which are this and inter-polymerization possibility hydroxy group component principal monomer 5-45.

[0015]

Weight average molecular weight 1,000-100,000 are preferable, and % by weight, the 含 fluorine copolymer which preferably is 10-30 % by weight are preferred, and fluorine atom content 1-60 are usual, and, for example, as the fluorine resin, the 含 fluorine copolymer which it is based on fluoroolefin and hydroxyalkyl vinyl ether, and copolymerization does monomer mixture including other monomer such as alkyl vinyl ether as necessary, and is provided is given for hydroxy group component fluorinated resin with 5,000-75,000.

For example, as for the 該含 fluorine copolymer, is produced well-known manufacturing processes conventionally by solution polymerization method, the solution polymerization method can be performed same as demonstration of the acryl system copolymer.

[0016]

In 上記含 fluorine copolymer, it can be used as fluoroolefin without restriction in particular, but gone fluoroolefin, above all, chlorobird fluoroolefin, tetrafluoro olefin and these mixture are preferred.

In addition,

For hydroxyalkyl vinyl ether, hydroxyalkyl vinyl ether having a linear of carbon number 2-5 or bifurcation-shaped alkyl group is preferred.

Even more particularly, alkyl vinyl ether having alkyl group of form of linear of cyclohexyl group and carbon number 1-8 or bifurcation, aliphatic acid vinylester or aliphatic acid isopropenyl ester can be used as other principal monomer such as alkyl vinyl ether.

A limit of % by weight is suitable % by weight, content 85-40 of other monomer % by weight, content 5-20 of hydroxyalkyl vinyl ether content 10-40 of fluoroolefin in these monomer mixture.

[0017]

For example, as an operative example of 上記含 fluorine copolymer, Lumi flon LF100 of the article of trade "Lumi Freon" series made in Asahi Glass Corporation, Lumi flon LF200, Lumi flon LF300, Lumi flon LF400, Lumi flon LF9012 are marketed.

[0018]

The polyester resin that weight average molecular weight is 1,000-100,000 is preferred, and, for above polyesters resin, it can be usually got by condensation reaction with polyvalence carboxylic acid such as ethylene glycol, butylene glycol, 1,6- hexanediols,

neopentyl glycol, trimethylolpropane, polyalcohol and adipic acid such as pentaerythritol, succinic acid, fumaric acid, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride easily.

Hydroxy group blends as against carboxyl group to become superabundant, and the polyalcohol and reaction with multiple-valued carboxylic acid can be performed by conventionally well-known manner.

[0019]

Partial hydrolysis condensate of sulfhydryl group, epoxy function, alkoxysilane chemical agent (i) which, at a minimum, contain organic functional group including one kind chosen among an acrylyl radical, vinyl group, an aureole alkyl group and amino group (meta) and tetraalkoxysilane chemical agent (ii) can be used for silicone compound (B) in the present invention.

[0020]

Even if the organic functional group couples an alkoxysilane compound (i) containing the organic functional group into direct silicon atom, in addition, hydrocarbon group of divalence of carbon number 1-10 is gone through, and it may be coupled in silicon atom.

A well-known thing can be used as the compound conventionally, for concreteness, for example, sulfhydryl group component alkoxy silicon analogue such as gamma - mercapto propyl trimethoxysilane, gamma - mercapto propyl triethoxysilane, gamma - mercapto propyl bird butoxy silane, gamma - mercapto propyl carbonyl dimethoxy silane, gamma - mercapto propyl carbonyl diethoxy silane, β - mercaptomethyl phenylethyl trimethoxysilane, mercaptomethyl trimethoxysilane, six - mercapto hexyl trimethoxysilane, ten - mercapto decyl trimethoxysilane,

Epoxy function component alkoxy silicon analogue such as gamma - glycidyl Kishi propyl trimethoxysilane, gamma - glycidyl Kishi propyl triethoxysilane, gamma - glycidyl Kishi propyl bird butoxy silane, gamma - グリシドキシプロピルトリイソプロペノキシシラン, gamma - glycidyl Kishi propyl carbonyl dimethoxy silane, gamma - glycidyl Kishi propyl carbonyl diethoxy silane, β - (3,4- epoxy cyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, β - (3,4- epoxy cyclohexyl) ethyl triethoxysilane, β - (3,4- epoxy cyclohexyl) ethylmethyl dimethoxy silane, β - (3,4- epoxy cyclohexyl) ethylmethyl diethoxy silane, 5,6- epoxy hexyl trimethoxysilane, 9,10- epoxy decyl trimethoxysilane,

Such as gamma - (meta) acryloyl Oki Cipro pill trimethoxysilane, gamma - (meta) acryloyl Oki Cipro pill triethoxysilane, gamma - (meta) acryloyl Oki Cipro pill bird butoxy silane, gamma - (meta) acryloyl Oki Cipro pill carbonyl dimethoxy silane, gamma - (meta) acryloyl Oki Cipro pill carbonyl diethoxy silane, gamma - (meta) acryloyl oxymethyl trimethoxysilane, (meta), acrylyl radical component alkoxy silicon analogue,

Vinyl group component alkoxy silicon analogue such as vinyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, vinyl bird butoxy silane, vinyl carbonyl dimethoxy silane, five - hexenyl trimethoxysilane, nine - デセニルトリメトキシシラン,

Haloalkyl radical component alkoxy silicon analogue such as gamma - chloropropyl trimethoxysilane, gamma - ブロモプロピルトリメトキシシラン, trifluoro propyl trimethoxysilane, Nona fluoro hexyl trimethoxysilane, gamma - aminopropyltrimethoxysilane, gamma - aminopropyl triethoxysilane, gamma - aminopropyl bird butoxy silane, gamma - aminopropyl carbinyl dimethoxy silane, gamma - aminopropyl carbinyl diethoxy silane,

Amino group component alkoxysilane chemical agent such as N- (β - aminoethyl) - gamma - aminopropyltrimethoxysilane, N- (β - aminoethyl) - gamma - aminopropyl triethoxysilane, N- (β - aminoethyl) - gamma - aminopropyl bird butoxy silane, N- (β - aminoethyl) - gamma - aminopropyl carbinyl dimethoxy silane, N- phenyl - gamma - aminopropyltrimethoxysilane is given, these use together more than one kind or two kinds, and it can be used.

[0021]

It is preferable, and sulfhydryl group component alkoxy silicon analogue, an epoxy function component alkoxysilane compound can use these from what film performance such as resistance to dirt, fastness properties can be superior to in a compound in particular.

[0022]

For example, for a tetraalkoxysilane compound (ii), tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, tetrabutoxy silane are given, these use together more than one kind or two kinds, and it can be used.

Of these, it is preferable, and tetramethoxy silane, tetraethoxysilane can be used particularly by alkoxy silyl group hydrolyzes easily, and silanol group is produced, and forming superior coat in resistance to dirt.

[0023]

8/1-1/19 are preferable, and it is mixed with in mole ratio in 2/1-1/9 limits, and above compounds (i) and (ii) are usually offered in partial hydrolysis condensation reaction, silicone compound (B) is got.

A hydrophilic property of silicone compound (B) that the compound (ii) is provided if less than this falls, resistance to dirt and acid resistance are inferior, when, on the other hand, affinity with base substance resin (A) becomes poor if more than this, and base substance resin (A) and reaction are succeeded in getting again, because stability of silicone compound (B) in itself falls, and reaction product (C) becomes rare, and, as a result, perfection characteristics of coat fall, it is unfavorable.

[0024]

For the silicone compound (B), above compounds (i) extend again, to (ii), even more particularly, (the thing which it condenses by means of iii) trialkoxy silicon analogue, and grow can be used.)

The trialkoxy silicon analogue (because flexibility, flexibility can be applied without decreasing hydrophilic property of film of coating too much when iii) is used preferable.)

[0025]

Trialkoxy silicon analogue (for example, carbinyl trimethoxysilane, carbinyl

triethoxysilane, carbonyl bis-butoxy silane are nominated for iii) these use together more than one kind or two kinds, and it can be used.)

[0026]

These offer the mixture that manufacturing using three component adds three these component, and it is in partial hydrolysis condensation reaction, or, chemical agent (ii), and (compound (i) is reacted in partial hydrolysis condensate of iii) or but hydrolysis condensate of compound (i) and (iii) can perform by equal manner to react chemical agent (ii), it is particularly preferable manner to offer the mixture that, in addition, it is in three constituent in partial hydrolysis condensation reaction.)

[0027]

Trialkoxy silicon analogue (as for the case with the use of iii), the use rate rate of three component, it is usually preferable that preferably preferably preferably sum total use rate factor of in field of 1-25 mol % and chemical agent (ii) and (iii) does 20-95 mol %, 0.1-30 mol %, 25-90 mol %, chemical agent (iii) 10 or more 94.9 mol %, 10-50 mol %, chemical agent (ii) 5-80 mol %, chemical agent (i) in mol % for the purpose of preferably it being in 50-90 mol % that preferably preferably preferably sum total use rate factor of in field of 1-25 mol % and chemical agent (ii) and (iii) does 20-95 mol %, 0.1-30 mol %, 25-90 mol %, chemical agent (iii) 10 or more 94.9 mol %, 10-50 mol %, chemical agent (ii) 5-80 mol %, chemical agent (i) in mol % for the purpose of preferably it being in 50-90 mol %,.) for manufacturing of the silicone compound (B)

Three constituent is mixed in quantity becoming use rate rate to take, and it is offered in partial hydrolysis condensation reaction, silicone compound (B) is got.

When use rate rate of the compound (i) is less than 5 mol %, and affinity with base substance resin (A) becomes poor, and 80 mol % is gone over, hydrophilic property falls, hydrophilic property falls with under 10 mol % the chemical agent (ii), resistance to dirt and acid resistance are inferior, when when 94.9 mol % is gone over, affinity with base substance resin (A) becomes poor, and base substance resin (A) and reaction are succeeded in getting again, stability of silicone compound (B) in itself falls, and reaction product (C) becomes rare, and, as a result, perfection characteristics of coat fall, the chemical agent (iii) is less than 0.1 mol %, and a crack is easy to occur without flexibility being applied to provided film of coating because hydrophobic property becomes too strong, and hydrophilic property is lacked, and resistance to dirt becomes insufficient when 30 mol % is gone over unfavorable.)

[0028]

As for the silicone compound (B), it is preferable mean degree of polymerization 3-100, that preferably it is 5-80 limits mean degree of polymerization 3-100, preferably to be 5-80 limits.

Because when on the other hand 100 is gone over not to be able degree of polymerization 3 is less than, and it volatilizes, and to apply enough hydrophilic property to a film of

coating first surface, reaction product (C) that base substance resin (A) and reaction are succeeded in getting, and it is becomes rare, and, as a result, perfection characteristics of coat fall, it is unfavorable.

[0029]

Production method of the silicone compound (B) is based on well-known manner conventionally, a hydrolysis catalytic substance bottom, above compounds (i) amount (ii) or, for example, a compound (i) extends (ii) (by the end of a mixture of iii), water is added provided by performing part hydrolysis condensation reaction in temperature of less than or equal to 150 degrees Celsius.)

In part hydrolysis condensation, dimension of part hydrolysis has close to the degree of polymerization relation mean degree of polymerization is zero, and degree of polymerization stops too much when is understood for 100% hydration, and to gelate when, for example, is not hydrolyzed at all, is adjusted to a limit of the mean degree of polymerization.

[0030]

A well-known thing can be used as a used hydrolysis condensation catalyst in various ways conventionally, for example, organic acids such as acetic acid, butanoic acid, maleic acid, citric acid,

Inorganic acids such as hydrochloric acid, nitric acid, phosphoric acid, sulfuric acid,
Basic compound such as triethylamine,

Organic metallic salts such as tetrabutyl titanate, dibutyl tin dilaurate,

含弗素化合物類 such as KF, NH₄F can be given, these use together more than one kind or two kinds, and it may be used.

Of these

Because 含弗素化合物 can be superior to function to promote condensation of silanol group full of reaction activity, though the thing that only drop contains silanol group is synthesized, it is suitable, because, therefore, coating can stability becomes good, it is particularly preferable.

A range of 0.0001-1 mol % is usually suitable for used amount of a catalytic substance.

[0031]

If part hydrolysis condensation reaction is done, it is done in case, organic solvent may be used if necessary.

For the organic solvent, for example, alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, t- butanol,

Ketones such as acetone, methyl isobutyl ketone,

Ether such as dibutyl ether,

Ester such as ethyl acetate,

Aromatic such as toluene can be exemplified.

Organic solvent such as methanol in particular, ethanol, acetone is preferable.

[0032]

In addition,

It is determined that is used for part hydrolysis condensation reaction, quantity of water by degree of polymerization to hope for.

When is added in excess, alkoxy group is destroyed, it is necessary to be determined closely to finally reach gelation.

When 含弗素化合物 is used as a catalytic substance in particular, 含弗素化合物 can determine that degree of polymerization by quantity of water to add so that there is capacity making hydrolysis condensation be completely worse, setting of arbitrary molecular weight is enabled, aqua of mol should be used for alkoxysilane chemical agent of M mol (M-1) to adjust objective of mean degree of polymerization M.

In the event of other catalytic substances, it is had to gain weight *NONIF than this.

[0033]

If the above will be boiled, preferably, as for the combination percentage of provided silicone compound (B), a limit of 1-20 part by weight is preferred 0.1-50 part by weight per 100 base substance resin (A) solid content part by weight.

Because water resistance of coat, acid resistance, alkali resistance become bad without resistance to dirt of film of coating being provided with under 0.1 part by weight the combination percentage enough when on the other hand, 50 part by weight are gone over, it is unfavorable.

[0034]

As for the reaction product (C), part reaction succeeds in getting hydroxy group in the base substance resin (A) and alkoxy silyl group of the silicone compound (B) inside in the present invention, and it is.

Manufacturing of the reaction product (C) heats resin (A) and a mixture of a compound (B), and dealcoholization responds, the dealcoholization reaction is heated to in temperature of 50-150 degrees Celsius, and it is.

Because aggravation of retroaction is not practical with under 50 degrees Celsius late, and when 150 degrees Celsius are gone over, stability of silicone compound (B) falls, and control of reaction becomes difficult, it is undesirable.

It is selected in illustration of the as necessary silicone compound (B) more than one kind or two kinds from a listed hydrolysis condensation catalyst, and it may be used as the dealcoholization reaction.

[0035]

In the present invention,

Reaction products (C) produced as discussed above may be blended in resin (A) and chemical agent (B) with the other container receptacle, but 0.1-50 part by weight blends chemical agent (B) for 100 resin solid content part by weight of the resin (A) in resin (A) and chemical agent (B) preferably, it is desirable that it is produced this mixture is heated in temperature of 50-150 degrees Celsius, and to contain reaction product (C) partly, and it

is.

On that occasion,

It is desirable 1-50 % by weight in quantity of solid content of a blended compound (B), that preferably 1-30 % by weight is used by manufacture of reaction product (C).

High polymer quantification of a resin composition is invited without it is less than one % by weight, and resistance to dirt of coat being provided from the early days not only effect of compatibility enhancement is not provided when 50 % by weight is gone over, because resistance to dirt of also coat, perfection characteristics, water resistance fall, it is undesirable.

[0036]

The above (A) extends (B) (C), and a resin composition (I) used by the present invention contains component, and it is become, is used as a base substance resinous principle in coating.

According to the present invention, a polyisocyanate compound is incorporated into the resin composition (I) as crosslinking agent.

For example, for the polyisocyanate compound, ethylene glycol, propylene glycol, trimethylolpropane, hexane triols, the end isocyanate component chemical agent which low molecular activity hydrogen-containing compound such as castor oil is reacted, and is provided, lysine bird isocyanate can be given in isocyanurate body and ビュウレット body of polyisocyanate chemical agent of tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, diphenyl-methane diisocyanate, screw (isocyanate carbonyl), cyclohexane, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate, methylene diisocyanate, aromatic such as isophorone diisocyanate, alicycle family or aliphatic and these isocyanate chemical agent, a glut of these isocyanate chemical agent.

[0037]

Colloidal silica (II) used by the present invention is the fluid dispersion which dispersed in solvent in ultrafine particle of silicic acid anhydride.

Particle diameter of silica particle is around 5-200nm, for solvent, alcohols such as methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol,

Ketones such as acetone, butanone, methyl isobutyl ketone,

Ester such as ethyl acetate,

Ether such as diisoprpyl ether and these mixtures are given.

For example, "the snow tex" series (a product made in Nissan Chemical Industries Corporation), "Oscar" (a product made in catalytic substance chemical industry company) are nominated for such a colloidal silica with a commercial article.

[0038]

Preferably, as for the quantity of combination of the colloidal silica, a limit of 1-50 part by weight is preferred 1-100 part by weight as against 100 resin solid content part

by weight.

Because coat becomes fragile, and it might produce ツヤビケ without used amount 1 is less than part by weight, and being provided enhancement of hardness when 100 part by weight is gone over, it is unfavorable.

[0039]

To the present invention, additive such as pigment, curing catalyst, UV absorber, oxidation inhibitor, painted surface moderator, polymer corpuscle can be blended if necessary.

[0040]

Coating compositions of the present invention provided as above can be used as a coloration top coat not only it can be used as face coating clear coating compositions.

[0041]

Coating compositions of the present invention are painted by base material, it dries by heat of around 30 minutes at room temperature or 60 degrees Celsius, and film of coating can be formed.

For the base material, for example, inorganic substance base material such as slate, concrete,

Ferrum, aluminum, zinc, stainless and metallic material base material such as the things that surface finishing did these things in chromic acid, tribasic zinc phosphate,

Plastic substrates such as poly, polyethylene terephthalate, polyethylene are given.

The base material which painted as necessary well-known primer, intermediate coat, a top coat to these base material can be used.

[0042]

For example, coating manner of the coating compositions can be performed in well-known means such as an air spray coating, brush coating, roller coating, dip coating.

Preferably, as for the amount of coating, a limit of 10-60 μm is usually desirable 1-100 μm .

[0043]

When the film of coating formed by the coating compositions revealed outdoors, aqua angle of contact falls to (less than 1 month) by action such as rain early, but arrival aqua angle of contact can be predicted in the last of exposure coat by measuring aqua angle of contact after acidity treatment (it washes with water in acid bonded to, and it dries after digestion passed at 20 degrees Celsius in 2.5 % by weight sulfuric acid water for 24 hours) in surface of coat before exposure.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is further explained to a detail. In addition, the "weight section" and "% of the weight" are meant the "section" and "%" among a sentence, respectively.

[0045] a hydroxyl group -- content -- acrylic resin -- manufacture -- churning -- equipment -- a thermometer -- a thermostat -- a reflux condenser -- and -- dropping -- ** -- a pump -- having had -- a reactor -- butyl acetate -- 40 -- the section -- a xylene -- 27 -- the section -- teaching -- nitrogen -- an air current -- inside -- heating -- churning -- the bottom -- 125 -- degree C -- up to -- a temperature up -- after -- styrene -- ten -- the section -- methyl methacrylate -- ten -- the section -- n-butyl methacrylate -- 49 -- the section -- n -- butyl acrylate -- 16 -- the section -- an acrylic acid -- one -- the section -- 2-hydroxyethyl methacrylate -- 14 -- the section -- and -- two -- two -- ' -- azobisisobutyronitril -- 0.2 -- the section -- mixed liquor -- this temperature -- 3 hours -- applying -- constant speed -- having been dropped -- . It maintained at this temperature for after [dropping termination] 30 minutes, churning was continued, and what dissolved the azobis dimethylvaleronitrile 0.5 section in the butyl-acetate 35 section as an additional catalyst was dropped with constant speed over 1 hour after that. After riping at this temperature further after dropping termination for 1.5 hours, the transparent acrylic copolymer solution (A) of 50% of nonvolatile matters was obtained. The hydroxyl value of this acrylic copolymer was [75,000 and the glass transition temperature of 60 and weight average molecular weight] 22 degrees C.

[0046] It is gamma-mercapto propyltrimethoxysilane 74.5g (0.38 mols) to the 1000ml reaction container equipped with an organic functional group and the preparation thermometer of an alkoxy group content silicon compound, nitrogen installation tubing, and a dropping funnel, tetraethoxy silane 124.8g (0.60 mols), methyl trimetoxysilane 2.7g (0.02 mols), methanol 160g (five mols), and KF0.06 -- g (0.001 mols) and HCl 1.8g (0.05 mols) was taught and 14.4g (0.8 mols) of water was slowly dropped at the bottom room temperature of stirring. After stirring at the room temperature after dropping termination for 3 hours, heating stirring was carried out under methanol reflux for 2 hours. Then, the silicon compound (B) which is a transparent and colorless liquid was obtained by reduced-pressure-distilling off and filtering a low-boiling part. Thus, from GPC measurement, average degree of polymerization was about 5, and the obtained matter was as the setting mostly.

[0047] The silicon (compound B) 20 section is added teaching and stirring the above-mentioned acrylic copolymer (solution A) 200 section to the reactor which equipped with the creation thermometer of a resin constituent (I), the thermostat, the agitator, and the reflux condenser, it applies for about 30 minutes, a temperature up is carried out to 80 degrees C, and it holds at this temperature for 10 hours, and was made to contain a part of resultant. The obtained resin solution (I) was transparent. In this resin solution (I), 10.3% in the added silicon (compound B) weight was consumed by manufacture of a resultant.

[0048] This specific consumption was computed as follows. First, it becomes [about the poly isocyanate] the equivalents [radical weight / in the poly isocyanate / the amount of hydroxyl groups in a resin solution, / isocyanate] in the obtained resin solution (I) and needs. After having blended, applying on the tin plate and stiffening this for seven days at 25% or less of humidity,

and a room temperature in a desiccator, The hardening film survival rate G1 (%) after carrying out the acetone extraction (bottom of reflux, 6 hours) of this hardening film is searched for. To subsequently, the acrylic copolymer solution before manufacturing the above-mentioned resultant and the mixed solution of a silicon compound After having blended so that it might become the equivalents [isocyanate / poly] like the above, applying on the tin plate and stiffening this for seven days at 25% or less of humidity, and a room temperature in a desiccator, the hardening film survival rate G2 (%) after carrying out the acetone extraction (bottom of reflux, 6 hours) of this hardening film was searched for.

[0049] From the difference of the hardening film survival rate before and behind the above-mentioned resultant manufacture, it asked according to the following formula.

[0050] The resin solution (I) obtained specific consumption (%) = $\{(G1-G2) / (\text{silicon compound weight added per resin A solid content 100 weight section})\} \times 100$ has [viscosity change / almost] after neglect for three months and was good at the room temperature in the state of sealing.

[0051] To the resin solution (I) obtained in the example and the example of the example of comparison above-mentioned creation, it is colloidal silica ("Snow tech MIBK-ST", the Nissan Chemical Industries, Ltd. make, 30% ORGANO silica sol solution of solid content), Dibutyl tin JIRAURE-TO, methyl isobutyl ketone, and methoxy propyl acetate are added as Table 1. the poly isocyanate compound ("TPA-90EK" --) after agitating and mixing The Asahi Chemical Co., Ltd. make, 90% of solid content, and 23 % of the weight of isocyanate contents A hydroxyl group / isocyanate radical (equivalent ratio) = it blended and mixed so that it might become 1/1, and the ** tone of this was carried out by the thinner of a presentation of a xylene / butyl-acetate =50/50 in 13 - 14 seconds (Ford cup #4 / 25 degrees C), and each coating constituent was obtained.

[0052] After processing the painted surface which painted the amino acrylic resin system clear coating, and was able to be burned for 20 minutes at 140 degrees C on the mild steel plate by which electropainting was carried out by the details polishing compound, After carrying out spray painting of the meta-RIKKUBE-SU coating (acrylic urethane resin system) so that it may be set to 15-20 micrometers by desiccation thickness, and leaving it for 10 minutes at a room temperature, spray painting of each coating constituent obtained above on this is carried out so that it may be set to 40 micrometers by desiccation thickness, and it is left for seven days at a room temperature. Each test color card was created. The following performance test was presented with each obtained test color card. A result is shown in Table 2.

[0053] (*1) pencil degree-of-hardness: -- each test color card -- the constant temperature of the temperature of 20 degrees C, and 75% of humidity RH -- the inside of constant humidity -- JIS The pencil scratch test was performed according to K-5400.

[0054] (*2) Score-mark-proof nature : polishing powder (DARUMA cleanser) was mixed with water by 3:2, it considered as the abrasive material, and the dyeing object fastness friction tester "FR-II" (Suga Test Instruments Co., Ltd. make) was used. This abrasive material was made to adhere to flannel, the load was applied, and the painted surface of each test color card was rubbed 20 round trips. Then, the stream washed the painted surface, the 20-degree mirror reflectivity (20-degree G value) of the painted surface was measured after air drying, and it evaluated as follows [the gloss retention to 20 degree G value before a trial].

[0055]

O :20-degreeG gloss retention is more than 40%** : Less than [** 40% 20% or more] x : ** less than (*3) 20% acid resistance: After dropping 0.5ml of sulfuric-acid water solutions on the painted surface 40% and heating for 30 minutes at 80 degrees C, it rinsed and the painted-surface condition was evaluated.

[0056]

O : -- completely -- abnormalities-less **: -- x: in which TSUYABIKE and blistering are accepted a little -- 20 cycles of painted-surface conditions after a trial were continuously investigated for the test which makes it 1 cycle "to leave it at 1 hour immersion ->20 degree C in 70 degrees C for 1 hour in 1-hour neglect ->20-degree-C tap water" for crack-proof nature:each test color card with which remarkable TSUYABIKE and blistering are accepted (*4).

[0057]

O : -- abnormalities-less **: -- a part -- crack generating x: -- the whole surface -- gasoline-proof [crack generating (*5)] nature: -- each test color card was fixed horizontally, about five cc of regular-type gasolines was infiltrated into the gauze (50x50mm) folded into four, and it was left for 3 minutes as it is. Then, gauze was removed and the painted-surface condition after wiping a gasoline with another gauze was investigated.

[0058]

O : -- abnormalities-less **: -- gloss fall x: of the painted surface -- the gloss fall of the painted surface, and softening generating (*6) water resisting property: -- the painted-surface condition after immersion was investigated for seven days to 20-degree C tap water.

[0059]

O Abnormalities[in :]-less x : it applied with the smooth nature of the painted surface of blistering and milkiness generating (*7) workmanship appearance:each test color card, and viewing estimated the skin.

[0060]

O :fitness **: -- a few -- surface deterioration x: -- mirror reflectivity (%) was considerably measured by 20 surface deterioration (*8) painted-surface gloss:angle of reflection.

[0061] (*9) Direct weathering test : the test color card was installed in the include angle of the 30 south faces at the Kansai Paint Co., Ltd. Tokyo works. The painted-surface appearance etc. was evaluated without carrying out painted-surface adjustment of washing in cold water etc. for an initial color card, two weeks, one month, and the test color card exposed for three months, respectively.

[0062] Appearance (dirt): The following criteria estimated the dirt degree of the painted surface to an initial color card.

[0063]

O :-dirt-change-less O: -- x: in which **:dirt change dirt change is accepted to be very slightly is accepted -- water contact angle: in which dirt change is accepted remarkably -- using the contour KUTOAN gourmet-TA-DCAA mold made from Consonance Chemistry, the waterdrop of 0.03 cc of deionized water was dropped at the paint film front face, and it measured after 3 minutes at 20 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] By making the reactant to which the base resin in a constituent and some specific silicon compounds come to react exist according to this invention, it is improved dramatically, the compatibility in a surface distributes the paint film which comes to use this precisely [this silicon compound that is a hydrophilic grant component] in respect of a paint film, it is finished, and a sex and resistance to contamination are compatible. Formation of the paint film in which it excelled also in a degree of hardness or score-mark-proof nature, and the hydrophilic property increased further by furthermore using colloidal silica is possible. The coating constituent of this invention can be applied to both a printing mold coating and an air drying coating, and is useful in especially an air drying clear application.

[0065]

[Table 1]

表 1

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
主 剤	樹脂溶液 (I)	200	200	200	200	200
	コロイダルシリカ	83.3	167	333		667
	ジブチル錫ジラウレート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	メチルイソブチルケトン	100	100	100	100	100
	メトキシプロピルアセチート	33.4	33.3	33.4	33.3	33.3
硬化剤	ポリイソシアネート化合物	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
	水酸基/イソシアネート基	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1

[0066]

[Table 2]

表 2

			実施例			比較例	
			1	2	3	1	2
鉛筆硬度			3H	5H	5H	H	4H
耐スリキズ性			○	○	○	×	○
耐酸性			○	○	○	○	○
耐ワレ性			○	○	○	○	△
耐ガソリン性			○	○	○	○	○
耐水性			○	○	○	○	×
仕上り外観			○	○	○	○	○
塗面光沢 (%)			93	92	91	94	80
屋外 暴露 試験	初期	水接触角 (°)	82	82	83	79	85
	2 週間	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	35	35	33	50	40
	1 か月	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	30	32	31	39	35
	3 か月	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	23	22	22	29	27

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-144049

(P2000-144049A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04	4 J 0 3 4
175/14		175/14	4 J 0 3 8
// C 0 8 G 18/61		C 0 8 G 18/61	
18/62		18/62	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-321193	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成10年11月12日 (1998. 11. 12)	(72) 発明者	竹内 茂紀 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	的場 隆夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	祐島 肇 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 常温乾燥用途のクリアー塗膜においても仕上り性と耐汚染性が両立でき、硬度や耐スリキズ性にも優れた塗料組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 水酸基価20~200を有する基体樹脂、(B) (i) メルカプト基、エポキシ基、(メタ) アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物及び(ii) テトラアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物であるシリコン化合物、及び(C) 樹脂(A) 中の水酸基と化合物

(B) 中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなる反応生成物を含有する樹脂組成物(I) に、架橋剤としてポリイソシアネート化合物を含有せしめ、さらにこれら樹脂固形分100重量部に対して、コロイダルシリカ(II) を1~100重量部を配合してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水酸基価20～200を有する基体樹脂、(B) (i)メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物及び(ii)テトラアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物であるシリコン化合物、及び(C)樹脂(A)中の水酸基と化合物(B)中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなる反応生成物を含有する樹脂組成物(I)に、架橋剤としてポリイソシアネート化合物を含有せしめ、さらにこれら樹脂固形分100重量部に対して、コロイダルシリカ(II)を1～100重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 基体樹脂(A)が、重量平均分子量が1,000～100,000であるアクリル系共重合体である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 シリコン化合物(B)が、化合物(i)及び(ii)にさらに(iii)トリアルコキシシラン化合物を用いて部分加水分解縮合してなるものである請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 シリコン化合物(B)が、平均重合度3～100である請求項1ないし3のいずれか1項記載の塗料組成物。

【請求項5】 樹脂(A)の樹脂固形分100重量部に対して化合物(B)を0.1～50重量部混合してなる混合物を、50～150℃の温度で加熱して反応生成物(C)を一部含有するよう製造してなる請求項1ないし4のいずれか1項記載の塗料組成物。

【請求項6】 化合物(B)の固形分量中の1～50重量%が反応生成物(C)の製造に用いられてなる請求項5記載の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に上塗り用途に有用である塗料組成物に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】従来、屋外用途、例えば自動車、鉄道車両等の各種外板の上塗り塗膜では、大気中の埃、砂塵、鉄粉及び酸性雨等の影響で、その外観が経時で悪くなるという欠点があり、特に酸性雨に弱い塗膜では、その影響が著しかった。これに対し樹脂の架橋系の選択、塗膜物性面からの改良などが検討されてきたが、いずれにおいても塗膜面にいったん汚染物質が付着すると汚れが落ちにくくなり塗膜外観を損ねるという問題点があった。

【0003】塗膜への汚染物質の付着を防止する手法として、例えば、塗膜の表面固有抵抗値を下げ、埃等の静電的付着を防止する帯電防止剤を塗料に添加する、或いは塗膜表面に塗布する方法が知られている。しかしなが

ら、この方法では、従来使用されている帯電防止剤の耐水性が本質的に劣るために、屋外用途においてはその効果の持続が難しかった。

【0004】また、耐酸性雨に優れた塗料組成物として、塗料にアルキルシリケートオリゴマーとシランカップリング剤(エポキシ官能性シランの加水分解物)との縮合反応物を添加したものが提案されている(特開平6-306328号公報)が、塗膜性能が不十分であった。

【0005】そこで本出願人は、上記対策として、塗膜性能を保持しつつ塗膜表面に親水性を発現させることで汚染物質の付着を防止するべく、親水性付与成分として特定の有機官能基とアルコキシシリル基を含有するシリコン化合物を配合してなる塗料組成物を先に提案した(例えば特開平9-40907号、特開平9-40908号、特開平9-40911号公報等)。これによれば、表面に親水性を付与でき耐汚染性や耐酸性等に優れた塗膜を形成できる。しかしながら塗料中の基体樹脂と上記シリコン化合物との相溶性が不十分であるために該シリコン化合物が局部的に凝集しやすく、特に常温乾燥用途のクリアーに適用すると、得られるクリアー塗膜が白濁する場合があります、仕上り性と耐汚染性の両立が困難であった。また該塗膜面は、屋外暴露で親水性の発現に3ヶ月以上かかり、さらに早期からの発現が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、組成物中の基体樹脂と特定のシリコン化合物の一部が反応してなる反応物を存在せしめてなる樹脂組成物に、さらにコロイダルシリカを特定量配合することにより、これを用いてなる塗膜は表層における相溶性が劇的に改善され、親水性付与成分である該シリコン化合物が塗膜面で緻密に分散し、常温乾燥用途のクリアー塗膜においても仕上り性と耐汚染性が両立でき、硬度や耐スリキズ性にも優れ、しかもその塗膜面の親水性が高まることを見出し本発明に到達した。

【0007】即ち本発明は、(A)水酸基価20～200を有する基体樹脂、(B)(i)メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物及び(ii)テトラアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物であるシリコン化合物、及び(C)樹脂(A)中の水酸基と化合物(B)中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなる反応生成物を含有する樹脂組成物(I)に、架橋剤としてポリイソシアネート化合物を含有せしめ、さらにこれら樹脂固形分100重量部に対して、コロイダルシリカ(II)を1～100重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において基体樹脂(A)は、水酸基価20~200、好ましくは30~180を有する樹脂であり、例えばアクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。

【0009】上記アクリル樹脂としては、重量平均分子量が1,000~100,000、好ましくは5,000~75,000であるアクリル系共重合体が好適であり、通常、水酸基含有モノマー及びこれと共重合可能なその他のモノマーからなるモノマー混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下に溶液重合法等の常法によって共重合させることによって得られる。

【0010】水酸基含有モノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテルなどが挙げられる。

【0011】これらと共重合可能なその他のモノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレン等のビニル芳香族化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、(*n*-, *i*-, *t*-)ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられ、さらにこれらのモノマーの1種及び/又はそれ以上のモノマーの重合体で、片末端に重合性不飽和基を有する、いわゆるマクロモノマーも共重合可能なモノマーとして挙げられる。

【0012】上記モノマー混合物の溶液重合時に用いる溶媒として、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等のアルキルベンゼン誘導体；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸メトキシブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸カルピトール等の酢酸エステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、*i*-プロパノール、(*n*-, *i*-, *t*-)ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブ

チルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤が挙げられ、これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0013】ラジカル重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウリルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物； α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α , α' -アゾビス-2-メチルブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【0014】上記モノマー混合物中、水酸基含有モノマーが5~45重量%、及びこれと共重合可能なその他のモノマーが55~95重量%の範囲が適当である。

【0015】上記フッ素樹脂としては、重量平均分子量が1,000~100,000、好ましくは5,000~75,000でフッ素原子含有量が1~60重量%、好ましくは10~30重量%である含フッ素共重合体が好適であり、通常、水酸基含有フッ素系樹脂としては、例えば、フルオロオレフィン及びヒドロキシアルキルビニルエーテルを主成分とし必要に応じてアルキルビニルエーテル等のその他のモノマーを含むモノマー混合物を共重合して得られる含フッ素共重合体が挙げられる。該含フッ素共重合体は、従来公知の製造法、例えば溶液重合法により製造され、該溶液重合法は前記アクリル系共重合体の説明と同様に行なうことができる。

【0016】上記含フッ素共重合体において、フルオロオレフィンとしては、特に制限なく使用できるが、パーフルオロオレフィン、中でもクロロトリフルオロオレフィン、テトラフルオロオレフィン及びこれらの混合物が好適である。またヒドロキシアルキルビニルエーテルとしては、炭素数2~5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するヒドロキシアルキルビニルエーテルが好適である。さらにアルキルビニルエーテル等のその他のモノマーとしては、シクロヘキシル基や炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル、脂肪酸ビニルエステルや脂肪酸イソプロペニルエステルなどが使用できる。これらモノマー混合物中のフルオロオレフィンの含有量が10~40重量%、ヒドロキシアルキルビニルエーテルの含有量が5~20重量%、その他のモノマーの含有量が85~40重量%の範囲内が適当である。

【0017】上記含フッ素共重合体の具体例として、例えば、旭硝子社製商品「ルミフロン」シリーズのルミフロンLF100、ルミフロンLF200、ルミフロンLF300、ルミフロンLF400、ルミフロンLF90

12等が市販されている。

【0018】上記ポリエステル樹脂としては、重量平均分子量が1,000~100,000であるポリエステル樹脂が好適であり、通常、エチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと、アジピン酸、コハク酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の多価カルボン酸との縮合反応によって容易に得ることができる。該多価アルコールと多価カルボン酸との反応は、水酸基がカルボキシル基に対して過剰となるよう配合し従来公知の方法で行なうことができる。

【0019】本発明においてシリコン化合物(B)としては、メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、ハロアルキル基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種を含む有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物(i)、及びテトラアルコキシシラン化合物(ii)の部分加水分解縮合物が使用できる。

【0020】該有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物(i)は、上記有機官能基が直接ケイ素原子に結合していても、また炭素数1~10の2価の炭化水素基を介してケイ素原子に結合していてもかまわない。該化合物としては、従来から公知のものを使用することができ、具体的には、例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリブトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、β-メルカプトメチルフェニルエチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、6-メルカプトヘキシルトリメトキシシラン、10-メルカプトデシルトリメトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリメトキシシラン、9,10-エポキシデシルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物；γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリブト

キシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリロイル基含有アルコキシシラン化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、9-デセニルトリメトキシシランなどのビニル基含有アルコキシシラン化合物；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-ブromoプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのハロアルキル基含有アルコキシシラン化合物；N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上併用して使用できる。

【0021】これら化合物の中で、特にメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物が、耐汚れ性、耐久性等の塗膜性能が優れることから好適に使用できる。

【0022】テトラアルコキシシラン化合物(ii)としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上併用して使用できる。これらの中で、アルコキシシリル基が容易に加水分解してシラノール基を生成し耐汚れ性に優れた塗膜を形成することから、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好適に使用できる。

【0023】上記化合物(i)及び(ii)は、通常、モル比で8/1~1/19、好ましくは2/1~1/9の範囲内で混合して部分加水分解縮合反応に供し、シリコン化合物(B)を得るものである。該化合物(ii)がこれより少ないと、得られるシリコン化合物(B)の親水性が低下し、耐汚れ性や耐酸性が劣り、一方これより多いと基体樹脂(A)との親和性が乏しくなり、また基体樹脂(A)と反応せしめる際にシリコン化合物

(B)自体の安定性が低下して反応生成物(C)が得難くなり、結果として塗膜の仕上り性が低下するので好ましくない。

【0024】上記シリコン化合物(B)としては、ま

た、上記化合物 (i) 及び (ii) にさらに (iii) トリアルコキシシラン化合物を用いて部分加水分解縮合してなるものが使用できる。該トリアルコキシシラン化合物 (iii) を用いると塗膜の親水性をあまり低下させずに柔軟性、可撓性を付与できるので好適である。

【0025】トリアルコキシシラン化合物 (iii) としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシランなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上併用して使用できる。

【0026】これら3成分を用いての製造は、これら3成分を加えてなる混合物を部分加水分解縮合反応に供する、或いは化合物 (ii) 及び (iii) の部分加水分解縮合物に化合物 (i) を反応させる、或いは化合物 (i) 及び (iii) の加水分解縮合物に化合物 (ii) を反応させる、などの方法によって行なうことができるが、特に3成分を加えてなる混合物を部分加水分解縮合反応に供する方法が好適である。

【0027】上記シリコン化合物 (B) の製造に、該トリアルコキシシラン化合物 (iii) を用いた場合、上記3成分の使用比率は、通常、モル%で化合物 (i) が5～80モル%、好ましくは10～50モル%、化合物 (ii) が10～94.9モル%、好ましくは25～90モル%、化合物 (iii) が0.1～30モル%、好ましくは1～25モル%の範囲内で、且つ化合物 (ii) 及び (iii) の合計使用比率が20～95モル%、好ましくは50～90モル%となるようにするのが好適である。かかる使用比率となる量で上記3成分を混合して部分加水分解縮合反応に供し、シリコン化合物 (B) を得るものである。該化合物 (i) の使用比率が5モル%未満では、基体樹脂 (A) との親和性が乏しくなり、80モル%を越えると、親水性が低下し、該化合物 (ii) が10モル%未満では、親水性が低下し、耐汚れ性や耐酸性が劣り、94.9モル%を越えると、基体樹脂 (A) との親和性が乏しくなり、また基体樹脂 (A) と反応せしめる際にシリコン化合物 (B) 自体の安定性が低下して反応生成物 (C) が得難くなり、結果として塗膜の仕上り性が低下し、該化合物 (iii) が0.1モル%未満では、得られる塗膜に可撓性が付与されずクラックが発生しやすく、30モル%を越えると、疎水性が強くなりすぎ親水性が不足し耐汚れ性が不十分となるので好ましくない。

【0028】上記シリコン化合物 (B) は、平均重合度3～100、好ましくは5～80の範囲内であることが好適である。該重合度が3未満では、揮発したり、塗膜表面に十分な親水性を付与できず、一方100を越えると、基体樹脂 (A) と反応せしめてなる反応生成物 (C) が得難くなり、結果として塗膜の仕上り性が低下するので好ましくない。

【0029】上記シリコン化合物 (B) の製造方法は、従来から公知の方法に基づき、例えば、加水分解触

媒下、上記化合物 (i) 及び (ii)、或いは化合物

(i)、(ii) 及び (iii) の混合物中に、水を加え、室温或いは150℃以下の温度で、部分共加水分解縮合反応を行なうことにより得られる。部分共加水分解縮合において、部分共加水分解の程度は、例えば全く加水分解されない場合は平均重合度が0であり、100%加水分解された場合には重合度が上がりすぎてゲル化するように、その重合度と密接な関係があり、上記平均重合度の範囲内に調整されるものである。

【0030】使用される加水分解縮合触媒としては、従来公知のものが種々使用でき、例えば酢酸、酪酸、マレイン酸、クエン酸などの有機酸類；塩酸、硝酸、リン酸、硫酸などの無機酸類；トリエチルアミンなどの塩基性化合物類；テトラブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属塩類；KF、NH₄Fなどの含弗素化合物類などを挙げることができ、これらは1種又は2種以上併用して用いてもよい。これらのうち含弗素化合物が、反応活性に富むシラノール基の縮合を促進する機能に優れているため、シラノール基を少量しか含有しない物を合成するのに適しており、従って塗料貯蔵安定性が良好となることから特に好適である。触媒の使用量は、通常、0.0001～1モル%の範囲が適当である。

【0031】上記部分共加水分解縮合反応を行なうに際し、必要に応じて有機溶剤を使用してもよい。該有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジブチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；トルエンなどの芳香族類などを例示することができる。特にメタノール、エタノール、アセトンなどの有機溶剤が好ましい。

【0032】また上記部分共加水分解縮合反応に使用する水量は、希望する重合度により決定される。過剰に添加されると、アルコキシ基が破壊され、最終的にゲル化に至るため厳密に決定する必要がある。特に触媒として含弗素化合物を使用する場合、含弗素化合物が完全に加水分解縮合を進行させる能力があるため、添加する水量により重合度が決定でき、任意の分子量の設定が可能となり、平均重合度Mの目的物を調整するためにMモルのアルコキシシラン化合物に対して (M-1) モルの水を使用すればよい。その他の触媒の場合には、これより若干増量する必要がある。

【0033】上記のように得られるシリコン化合物 (B) の配合割合は、基体樹脂 (A) 固形分100重量部あたり0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の範囲が好適である。該配合割合が、0.1重量部未満では塗膜の耐汚れ性が十分得られず、一方、50重量部を越えると塗膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等が悪くなるので好ましくない。

【0034】本発明において反応生成物（C）は、上記基体樹脂（A）中の水酸基とシリコン化合物（B）中のアルコキシシリル基とを一部反応せしめてなるものである。該反応生成物（C）の製造は、樹脂（A）及び化合物（B）の混合物を加熱し脱アルコール反応を行なうものであり、該脱アルコール反応は、50～150℃の温度で加熱してなるものである。50℃未満では反応の進行が遅く実用的でなく、150℃を越えるとシリコン化合物（B）の安定性が低下し反応の制御が困難になるので望ましくない。該脱アルコール反応には、必要に応じて、前記シリコン化合物（B）の説明において列記した加水分解縮合触媒から1種又は2種以上選択して用いてもよい。

【0035】本発明においては、上記のように製造した反応生成物（C）を別容器にて樹脂（A）及び化合物（B）に配合してもよいが、好適には、樹脂（A）及び化合物（B）を該樹脂（A）の樹脂固形分100重量部に対して化合物（B）を0.1～50重量部配合しておき、この混合物を50～150℃の温度で加熱して反応生成物（C）を一部含有するように製造してなることが望ましい。その際、配合される化合物（B）の固形分量中1～50重量%、好ましくは1～30重量%が反応生成物（C）の製造に消費されることが望ましい。1重量%未満では、相溶性向上の効果が得られないだけでなく、塗膜の耐汚れ性が初期から得られず、50重量%を越えると樹脂組成物の高分子量化を招き、やはり塗膜の耐汚れ性、仕上り性、耐水性等が低下するので望ましくない。

【0036】本発明に使用される樹脂組成物（I）は、上記（A）、（B）及び（C）成分を含有してなるものであり、塗料においては基体樹脂成分として使用される。さらに本発明では、該樹脂組成物（I）にポリイソシアネート化合物を架橋剤として含有させる。該ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族又は脂肪族のポリイソシアネート化合物、及びこれらのイソシアネート化合物のイソシアヌレート体やビュレット体、これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物、リジントリイソシアネートなどを挙げることができる。

【0037】本発明に使用されるコロイダルシリカ（I）は、無水ケイ酸の超微粒子を溶媒に分散した分散液

である。シリカ粒子の粒子径は、5～200nm程度であり、溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル類；ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、及びこれらの混合物などが挙げられる。このようなコロイダルシリカとしては、市販品では、例えば「スノーテックス」（日産化学工業社製）、「オスカル」（触媒化学工業社製）などが挙げられる。

【0038】上記コロイダルシリカの配合量は、前記樹脂固形分100重量部に対して1～100重量部、好ましくは1～50重量部の範囲内が好適である。該使用量が1重量部未満では硬度の向上が得られず、100重量部を越えると被膜が脆くなりツヤビケを生じる恐れがあるので好ましくない。

【0039】本発明には、さらに必要に応じて、顔料類、硬化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、塗面調整剤、重合体微粒子等の添加剤を配合することができる。

【0040】上記の通り得られる本発明の塗料組成物は、上塗りクリアー塗料として使用できるだけでなく、着色上塗り塗料としても使用できる。

【0041】本発明の塗料組成物は、基材に塗装され、室温もしくは60℃で30分間程度の加熱により乾燥して塗膜を形成することができる。該基材としては、例えばスレート、コンクリート等の無機質基材；鉄、アルミニウム、亜鉛、ステンレス、及びこれらのものをクロム酸、リン酸亜鉛などで表面処理したもの等の金属質基材；ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等のプラスチック基材等が挙げられる。これらの基材に必要なに応じて公知のプライマー、中塗り塗料、上塗り塗料等を塗装した基材も使用することができる。

【0042】上記塗料の塗装方法は、例えば、吹き付け塗装、刷毛塗装、ローラー塗装、浸漬塗装など公知の手段で行なうことができる。塗布量は、通常、1～100μm、好ましくは10～60μmの範囲内が望ましい。

【0043】上記塗料により形成された塗膜は、屋外に暴露した場合、雨等の作用により水接触角は早期（1ヶ月以内）に低下するが、暴露前の塗膜の表面を酸性処理（2.5重量%硫酸水に20℃で24時間浸漬した後、付着した酸を水洗し乾燥を行なう）後の水接触角を測定することにより、暴露塗膜の最終到達水接触角を予測することができる。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、文中「部」及び「%」は夫々「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0045】水酸基含有アクリル樹脂の製造
攪拌装置、温度計、サーモスタット、還流冷却器及び滴

下用ポンプを備えた反応器に、酢酸ブチル40部、キシレン27部を仕込み、窒素気流中で加熱し、撹拌下125℃まで昇温後、スチレン10部、メチルメタクリレート10部、n-ブチルメタクリレート49部、n-ブチルアクリレート16部、アクリル酸1部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート14部及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合液を同温度で3時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後30分間同温度に保ち撹拌を続け、その後、追加触媒としてアゾビスジメチルバレロニトリル0.5部を酢酸ブチル35部に溶解したものを1時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後さらに同温度で1.5時間熟成した後、不揮発分50%の透明なアクリル共重合体溶液(A)を得た。該アクリル共重合体の水酸基価は60、重量平均分子量は75,000、ガラス転移温度は22℃であった。

【0046】有機官能基及びアルコキシ基含有シリコン化合物の調製

温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた1000mlの反応容器に、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン74.5g(0.38mol)、テトラエトキシシラン124.8g(0.60mol)、メチルトリメトキシシラン2.7g(0.02mol)、メタノール160g(5mol)、KF0.06g(0.001mol)とHCl1.8g(0.05mol)を仕込み、撹拌下室温で水14.4g(0.8mol)をゆっくり滴下した。滴下終了後室温で3時間撹拌した後、メタノール還流下、2時間加熱撹拌した。この後、低沸分を減圧留去・濾過することにより無色透明液体であるシリコン化合物(B)を得た。このようにして得た物質はGPC測定から平均重合度が約5であり、ほぼ設定通りであった。

【0047】樹脂組成物(I)の作成

温度計、サーモスタット、撹拌機、還流冷却器を備え付けた反応器に、上記アクリル共重合体溶液(A)200部を仕込み、撹拌しながらシリコン化合物(B)20部を添加し、約30分間かけて80℃まで昇温し、同温度で10時間保持して、反応生成物を一部含有するようにした。得られた樹脂溶液(I)は透明であった。該樹脂溶液(I)において、添加したシリコン化合物

(B)重量中の10.3%が反応生成物の製造に消費されていた。

【0048】該消費率は、下記の通り算出した。まず、得られた樹脂溶液(I)にポリイソシアネートを樹脂溶液中の水酸基量とポリイソシアネート中のイソシアネート基量が等当量になるよう配合してブリキ板上に塗布し、これをデシケータ中にて湿度25%以下・室温で7日間硬化させた後、この硬化膜をアセトン抽出(還流下、6時間)した後の硬化膜残存率G1(%)を求め、次いで上記反応生成物を製造する前のアクリル共重合体溶液及びシリコン化合物の混合溶液に、上記と同様に

ポリイソシアネートを等当量になるよう配合してブリキ板上に塗布し、これをデシケータ中にて湿度25%以下・室温で7日間硬化させた後、この硬化膜をアセトン抽出(還流下、6時間)した後の硬化膜残存率G2(%)を求めた。

【0049】上記反応生成物製造前後の硬化膜残存率の差から、下記式に従って求めた。

【0050】消費率(%) = { (G1 - G2) / (樹脂A固形分100重量部当り添加したシリコン化合物重量) } × 100

得られた樹脂溶液(I)は、密閉状態で室温にて3ヶ月間放置後も粘度変化は殆どなく良好であった。

【0051】実施例及び比較例

上記作成例で得られた樹脂溶液(I)に、コロイダルシリカ(「スノーテックMIBK-ST」、日産化学工業社製、固形分30%オルガノシリカゾル溶液)、ジブチル錫ジラウレート、メチルイソブチルケトン及びメトキシプロピルアセテートを表1の通り添加し、撹拌・混合した後、ポリイソシアネート化合物(「TPA-90EK」、旭化成社製、固形分90%、イソシアネート含有量23重量%)を、水酸基/イソシアネート基(当量比) = 1/1となるように配合して混合し、これをキシレン/酢酸ブチル = 50/50の組成のシンナーにて13~14秒(フォードカップ#4/25℃)にて粘調して各塗料組成物を得た。

【0052】電着塗装された軟鋼板上にアミノアクリル樹脂系クリアー塗料を塗装し140℃で20分間焼付けた塗面を細目ポリッシングコンパウンドで処理した後、メタリックベース塗料(アクリルウレタン樹脂系)を乾燥膜厚で15~20μmとなるようにスプレー塗装し、室温で10分間放置した後、この上に上記で得た各塗料組成物を乾燥膜厚で40μmとなるようにスプレー塗装し、室温で7日間放置して各試験塗板を作成した。得られた各試験塗板を下記性能試験に供した。結果を表2に示す。

【0053】(*1)鉛筆硬度:各試験塗板を温度20℃、湿度75%RHの恒温恒湿中にてJIS K-5400に準じて鉛筆引っ掻き試験を行なった。

【0054】(*2)耐スリキズ性:磨き粉(ダルマ・クレンザー)を水と3:2で混合し研磨剤とし、染色物堅牢度摩擦試験機「FR-II」(スガ試験機社製)を用いた。該研磨剤をネルに付着させ荷重をかけ、各試験塗板の塗面を往復20回こすりつけた。その後、塗面を流水で洗浄し、自然乾燥後、その塗面の20度鏡面反射率(20°G値)を測定し、試験前の20°G値に対する光沢保持率で下記の通り評価した。

【0055】

○:20°G光沢保持率が40%以上

△: " 20%以上40%未満

×: " 20%未満

(*3) 耐酸性：40%硫酸水溶液0.5mlを塗面に滴下し、80℃で30分間加熱した後、水洗して塗面状態を評価した。

【0056】

○：全く異常なし

△：ツヤビケ、フクレが若干認められる

×：著しいツヤビケ、フクレが認められる

(*4) 耐ワレ性：各試験塗板を「70℃で1時間放置→20℃水道水中に1時間浸漬→20℃で1時間放置」を1サイクルとするテストを20サイクル連続して試験後の塗面状態を調べた。

【0057】

○：異常なし

△：一部にワレ発生

×：全面にワレ発生

(*5) 耐ガソリン性：各試験塗板を水平に固定し、4つ折りにしたガーゼ(50×50mm)にレギュラータイプのガソリンを約5cc染み込ませ、そのまま3分間放置した。その後、ガーゼを取り除き、ガソリンを別のガーゼで拭きとった後の塗面状態を調べた。

【0058】

○：異常なし

△：塗面の光沢低下

×：塗面の光沢低下及び軟化発生

(*6) 耐水性：20℃の水道水に7日間浸漬後の塗面状態を調べた。

【0059】

○：異常なし

×：フクレ、白化発生

(*7) 仕上り外観：各試験塗板の塗面の平滑性と塗り肌を目視で評価した。

【0060】

○：良好

△：少し肌荒れ

×：かなり肌荒れ

(*8) 塗面光沢：反射角20度で鏡面反射率(%)を測定した。

【0061】(*9) 屋外暴露試験：関西ペイント

(株)東京工場で南面30度の角度に試験塗板を設置した。初期塗板、2週間、1ヶ月及び3ヶ月暴露された試験塗板を、夫々、水洗い等の塗面調整をすることなしに、塗面外観などを評価した。

【0062】外観(汚れ)：初期塗板に対する塗面の汚れ度合いを下記基準で評価した。

【0063】

◎：汚れ変化なし

○：ごく僅かに汚れ変化が認められる

△：汚れ変化が認められる

×：著しく汚れ変化が認められる

水接触角：協和化学(株)製コンタクトアングルメータ—DCAA型を用い、塗膜表面に脱イオン水0.03ccの水滴を滴下し、20℃で3分後に測定した。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、組成物中の基体樹脂と特定のシリコン化合物の一部が反応してなる反応物を存在せしめることにより、これを用いてなる塗膜は表層における相溶性が劇的に改善され、親水性付与成分である該シリコン化合物が塗膜面で緻密に分散して仕上り性と耐汚染性が両立できるものである。さらにコロイダルシリカを用いることで、硬度や耐スリキズ性にも優れ、さらに親水性が高まった塗膜の形成が可能である。本発明の塗料組成物は、焼付型塗料、常乾型塗料のいずれにも適用でき、特に常乾型クリヤー用途において有用である。

【0065】

【表1】

表1

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
主 剤	樹脂溶液(I)	200	200	200	200	200
	コロイダルシリカ	83.3	167	333		667
	ジブチル錫ジラウレート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	メチルイソブチルケトン	100	100	100	100	100
	メトキシプロピルアセテート	33.4	33.3	33.4	33.3	33.3
硬化剤	ポリイソシアネート化合物	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
水酸基/イソシアネート基		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1

【0066】

【表2】

表 2

			実施例			比較例	
			1	2	3	1	2
鉛筆硬度			3H	5H	5H	H	4H
耐スリキズ性			○	○	○	×	○
耐酸性			○	○	○	○	○
耐ワレ性			○	○	○	○	△
耐ガソリン性			○	○	○	○	○
耐水性			○	○	○	○	×
仕上り外観			○	○	○	○	○
塗面光沢 (%)			93	92	91	94	80
屋外 暴露 試験	初期	水接触角 (°)	82	82	83	79	85
	2 週間	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	35	35	33	50	40
	1 か月	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	30	32	31	39	35
	3 か月	外観	◎	◎	◎	◎	○
		水接触角 (°)	23	22	22	29	27

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 DA01 DA03 DA07 DA08 DB03
 DB08 DD11 DM01 DP06 DP13
 DP14 DP15 DP17 DP18 HA01
 HA07 HB08 HC02 HC12 HC17
 HC22 HC35 HC46 HC52 HC61
 HC67 HC71 HC73 JA32 MA04
 QA02 QA05 RA07
 4J038 CG141 CH121 DG262 DL032
 GA01 GA03 GA07 GA09 GA12
 GA13 GA15 HA446 JC32
 KA03 MA14 PA07